

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012795487

WPI Acc No: 1999-601717/199951

XRAM Acc No: C99-175194

XRPX Acc No: N99-443612

Toner for developing electrostatic charge images, with safety, superior charge stability, resolution, printability, fixability and storability but little environmental dependency, applicable in electrostatic recording

Patent Assignee: JAPANESE GEON CO LTD (JAPG); NIPPON ZEON KK (JAPG)

Inventor: MASUO K; NIWA K; SATO K; TAKASAKI T

Number of Countries: 021 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9952019	A1	19991014	WO 99JP1681	A	19990331	199951 B
JP 11288129	A	19991019	JP 98104124	A	19980331	200001
JP 11327208	A	19991126	JP 98150787	A	19980515	200007
US 6342328	B1	20020129	WO 99JP1681	A	19990331	200210
			US 2000623448	A	20000905	

Priority Applications (No Type Date): JP 98150787 A 19980515; JP 98104124 A 19980331

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9952019 A1 J 61 G03G-009/08

Designated States (National): KR US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

JP 11288129 A 14 G03G-009/08

JP 11327208 A 11 G03G-009/087

US 6342328 B1 G03G-009/097 Based on patent WO 9952019

Abstract (Basic): WO 9952019 A1

NOVELTY - A toner for development of electrostatic charge images comprises a binding resin, colorant and electrostatic charge controlling agent. The charge controller particularly comprises a copolymer of a vinyl monomer with an SO₃X group (where X=H or alkali metal) containing (meth)acrylamide.

DETAILED DESCRIPTION - A toner for development of electrostatic charge images comprises a binding resin, colorant and electrostatic charge controlling agent. The charge controller particularly comprises a copolymer of a vinyl monomer with an SO₃X group (where X=H or alkali metal)-containing (meth)acrylamide, in which the content of the (meth)acrylamide units in the copolymer is 0.1-10 wt.% which is a polar resin with weight-average molecular weight of 17,000-250,000.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for a method for producing the toner by suspension polymerization of at least 1 polymerizable monomer in the presence of a colorant and an electrostatic charge controlling agent-forming monomer composition in a dispersion-stabilizer-containing aqueous dispersion medium; particularly producing colored polymer particles first, followed by further suspension-polymerization of a shell-forming polymerizable monomer to give a higher glass transition temperature (T_g) polymer in the presence of the above colored polymer particles as toner with core-shell structure.

USE - The toner is for development of electrostatic charge images, applicable in electronic photography and electrostatic recording e.g.

with printers and (color) copiers.

ADVANTAGE - Such toner is safe, with superior charge stability, durability, colorant-dispersibility, resolution, printability, (low-temperature) fixability even at high speed, and storability but little environmental dependency.

pp; 61 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Tg of the polar resin is 30-80 degrees C. The amount of such polar resin used is 0.1-7 pts.wt., with respect to 100 pts.wt. the binding resin. Such toner preferably contains colored polymer particles obtained by polymerization of the required monomer in the presence of a colorant, particularly particles with a core-shell structure. The tone is made from the above colored polymer particles that contain at least 1 binding resin with a coat of a resin with higher Tg than the binding resin, especially the polymerization of which is conducted in a dispersion stabilizer-containing aqueous dispersion medium. Thickness of the shell-forming polymer layer is 0.001-1 μm . The toner has a volume-average particle diameter of 1-12 μm , with particle distribution of not more than 1.7, and sphericity of 1-1.3.

INORGANIC CHEMISTRY - The colorant is carbon black with primary particle diameter of 20-50 nm, particularly a colorant of full color.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-327208

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	9/08 3 8 4
	9/09		3 2 5
			3 6 1
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 11 頁)			
(21) 出願番号	特願平10-150787	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号
(22) 出願日	平成10年(1998) 5 月15日	(72) 発明者	丹羽 和 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
		(72) 発明者	増尾 好治郎 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
		(72) 発明者	佐藤 一宏 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(54) 【発明の名称】 重合法カラートナー

(57) 【要約】

【課題】 帯電安定性が優れ、耐久性がよく、環境依存性が少なく、かつ、着色剤の分散性がよく、解像度に優れ、カラー印字、カラー複写しても色むらがない現像剤を与える重合法カラートナーを提供する。

【解決手段】 分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤及び極性樹脂を含有する単量体組成物を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合することによって製造される重合法カラートナーにおいて、前記極性樹脂が、ビニル系単量体と SO_3X ($\text{X} = \text{H}$ 、アルカリ金属) 基含有 (メタ) アクリルアミドとからなる共重合体であって、かつ、前記極性樹脂の重量平均分子量が 17000~25000であることを特徴とする重合法カラートナーである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤及び極性樹脂を含有する単量体組成物を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合することによって製造される重合法カラートナーにおいて、前記極性樹脂が、ビニル系単量体と SO_3X ($\text{X}=\text{H}$ 、アルカリ金属)基含有(メタ)アクリルアミドとからなる共重合体であって、かつ、前記極性樹脂の重量平均分子量が17000~25000であることを特徴とする重合法カラートナー。

【請求項2】 重合法カラートナーがフルカラートナーである請求項1記載の重合法カラートナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重合法カラートナーに関し、さらに詳しくは、電子写真法、静電記録法等によって形成される静電潜像を現像するための重合法カラートナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置において形成される静電潜像は、先ず、現像剤により現像され、次いで、形成された現像剤像は、必要に応じて紙等の転写材上に転写された後、加熱、加圧、溶剤蒸気など種々の方式により定着される。

【0003】従来、トナーとしては、一般に、熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、離型剤等を溶融混合して均一に分散させて組成物とした後、該組成物を粉碎、分級することにより製造されてきた。この製造方法(粉碎法)によれば、ある程度優れた特性を有するトナーを製造することができるが、トナー用材料の選択に制限がある。例えば、上記溶融混合により生成した組成物は、経済的に使用可能な装置で粉碎し、分級し得るものでなければならない。この要請から、溶融混合した組成物は、十分に脆くせざるを得ない。このため、実際に上記組成物を粉碎して粒子にする際、広範囲の粒径分布が形成され易く、そこで、良好な解像度と階調性のある複写画像を得ようとする、粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の微粉と $16\mu\text{m}$ 以上の粗粉を分級により除去しなければならず、収率が非常に低くなるという欠点がある。

【0004】また、この粉碎法においては、着色剤、帯電制御剤、離型剤等の固体微粒子を熱可塑性樹脂中に均一に分散させることが困難であり、これらの固体微粒子の分散状態によっては、かぶりの増大、画像濃度の低下の原因になる。粉碎法におけるこれらの固体微粒子の不均一分散は、トナーの流動性、摩擦帯電性等に大きく影響し、トナーの現像性、耐久性能などの特性を左右する。従って、粉碎法では、これら固体微粒子を均一分散するのに十分な注意を払わなければならない。

【0005】更に、定着性を改善するために、トナーのガラス転移温度を下げようとする、粉碎が困難になる

ために、ガラス転移温度を 60°C 以下にすることができなかった。そのために粉碎法によるトナーで、定着性が改良されたものはこれまでに見出すことが困難であった。また、印字品質に対する要求が、最近特に厳しくなっている。こうした要求に対してトナーとしての対応は、小粒径化が不可欠である。しかしながら粉碎法ではこうした小粒径のトナーを経済的に製造するのは困難である。

【0006】近年、これらの粉碎法における問題点を克服するために、懸濁重合によるトナーの製造方法が提案されている。この懸濁重合法においては、重合性単量体、着色剤、帯電制御剤、離型剤等を均一に溶解または分散せしめた単量体等組成物を、分散安定剤を含有する水または水を中心とする水系分散媒体中に投入し、液滴粒径が一定になるまで攪拌し、ここに重合開始剤を添加し、さらに高せん断力を有する混合装置を用いて分散し、該単量体組成物を微小な液滴として造粒した後、重合してトナー粒子(重合法トナー)を形成している。

【0007】懸濁重合法では、着色剤、帯電制御剤、離型剤等を、低粘度の液体状である単量体中に添加し、分散するため、樹脂中に分散する粉碎法に比べて、十分な分散性が確保される。また、懸濁重合法では、一般に、所望の粒子径のトナー粒子を収率90%以上で得ることができるので、粉碎法に比べて経済的にも有利である。このように懸濁重合法を採用することにより、上記粉碎法の問題点を解決することができ、重合体粒子の極めてシャープな粒径分布と良好な電気特性に基づき、解像度、カブリ等の画像特性の優れたトナーを経済的に製造することが可能となった。

【0008】特開昭62-262055号公報には、水不溶性無機塩の存在下で、顔料、アルキルサリチル酸亜鉛鉛体及び結着性樹脂形成用単量体を懸濁重合した後、前記水不溶性無機塩を分解させて水に溶解させて、顔料、アルキルサリチル酸亜鉛鉛体及び結着性樹脂を含有する平均粒径 $1\sim 5\mu\text{m}$ の着色微粒子を製造する方法が提案されている。しかしながら、先にも述べたごとく、金属錯体を含有させた重合性単量体組成物を懸濁重合すると、液滴分散安定性が低下し、更に粒径が小さくなるほど分散安定性の低下が大きくなるという問題を抱えていた。

【0009】特開平03-15858号公報及び特開平03-243954号公報には、着色剤、極性物質及び離型剤を含有する重合性単量体組成物を水中で懸濁重合することによって得られる重合法トナーにおいて、該極性物質がスチレン及び/または α -メチルスチレンと2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸との共重合比が98:2~80:20で重量平均分子量が2000~15000の重合体である重合法トナーが提案されている。こうした帯電制御樹脂を用いると安定した負帯電性を示すものの、顔料の分散性がまだ十分でない

という問題点がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、帯電安定性が優れ、耐久性がよく、環境依存性が少なく、かつ、着色剤の分散がよく、解像度に優れた静電荷像現像用の重合法カラートナーを提供することにある。かかる従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、本発明者らは、懸濁重合法によりトナー粒子を製造する方法において、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤及び極性樹脂を含有する単量体組成物を懸濁重合することによって製造される重合法カラートナーにおいて、前記極性樹脂の分子量を特定することによって、上記目的を達成することができることを見だし、この知見に基づいて、本発明を完成するに至った

【0011】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、下記1及び2が提供される。

1. 分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤及び極性樹脂を含有する単量体組成物を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合することによって製造される重合法カラートナーにおいて、前記極性樹脂が、ビニル系単量体と SO_3X ($\text{X}=\text{H}$ 、アルカリ金属)基含有(メタ)アクリルアミドとからなる共重合体であって、かつ、前記極性樹脂の重量平均分子量が17000~25000であることを特徴とする重合法カラートナー。

2. 重合法カラートナーがフルカラートナーである前記1記載の重合法カラートナー。

【0012】また、本発明によれば、以下のような好ましい実施態様が提供される。

(1) 体積平均粒径が1~10 μm 、好ましくは3~8 μm である、前記1記載の重合法カラートナー。

(2) 球形度が1.0~1.2である、前記1記載の重合法カラートナー。

(3) ビニル系単量体が、ビニル芳香族炭化水素及び/又は(メタ)アクリレートである、前記1記載の重合法カラートナー。

(4) 極性樹脂におけるビニル系単量体と SO_3X ($\text{X}=\text{H}$ 、アルカリ金属)基含有(メタ)アクリルアミドとの共重合割合が、前者99.9~90重量%、後者0.1~10重量%である、前記1記載の重合法カラートナー。

【0013】(5) 極性樹脂の使用量が、単量体100重量部当たり、0.1~7重量部である、前記1記載の重合法カラートナー。

(6) 単量体100重量部当たり、ガラス転移温度が80℃以上のマクロモノマーを1重量部以下添加して製造したものである、前記1記載の重合法カラートナー。

(7) 分散安定剤として難水溶性無機分散剤を用いて製

造したものである、前記1記載の重合法カラートナー。

(8) 離型剤として、ペンタエリスリトールテトラミリスレートのごとき多官能エステル化合物を用いて製造したものである、前記1記載の重合法カラートナー。

【0014】

【発明の実施の形態】1. 極性樹脂

本発明において用いられる極性樹脂は、ビニル系単量体と SO_3X ($\text{X}=\text{H}$ 、アルカリ金属)基含有(メタ)アクリルアミド(以下、スルホン酸アクリルアミドということがある)とからなる共重合体であって、かつ、重量平均分子量が17000~25000のものであり、帯電制御性能を有する。

【0015】(ビニル系単量体)スルホン酸アクリルアミドと共重合されるビニル系単量体の代表例としては、ビニル芳香族炭化水素単量体及び(メタ)アクリレート単量体が挙げられる。

【0016】ビニル芳香族炭化水素単量体は、芳香族炭化水素にビニル基が結合した構造を有する化合物であり、具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2-プロピルスチレン、3-プロピルスチレン、4-プロピルスチレン、2-イソプロピルスチレン、3-イソプロピルスチレン、4-イソプロピルスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロスチレン、2-メチル- α -メチルスチレン、3-メチル- α -メチルスチレン、4-メチル- α -メチルスチレン、2-エチル- α -メチルスチレン、3-エチル- α -メチルスチレン、4-エチル- α -メチルスチレン、2-プロピル- α -メチルスチレン、3-プロピル- α -メチルスチレン、4-プロピル- α -メチルスチレン、2-イソプロピル- α -メチルスチレン、3-イソプロピル- α -メチルスチレン、4-イソプロピル- α -メチルスチレン、2-クロロ- α -メチルスチレン、3-クロロ- α -メチルスチレン、4-クロロ- α -メチルスチレン、2,3-ジメチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,6-ジメチルスチレン、2,3-ジエチルスチレン、3,4-ジエチルスチレン、2,4-ジエチルスチレン、2,6-ジエチルスチレン、2-メチル-3-エチルスチレン、2-メチル-4-エチルスチレン、2-クロロ-4-メチルスチレン、2,3-ジメチル- α -メチルスチレン、3,4-ジメチル- α -メチルスチレン、2,4-ジメチル- α -メチルスチレン、2,6-ジメチル- α -メチルスチレン、2,3-ジエチル- α -メチルスチレン、3,4-ジエチル- α -メチルスチレン、2,4-ジエチル- α -メチルスチレン、2,6-ジエチル- α -メチルスチレン、2-エチル-3-メチル- α -メチルスチレン、2-メチル-4-プロピル- α -メチルスチレン、2-クロロ-4-エチル- α -メチル

チルスチレンなどが挙げられる。これらのビニル芳香族炭化水素単量体は、単独であっても、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0017】また、(メタ)アクリレート単量体の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ラウリル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸エステル類、などが挙げられる。これらの(メタ)アクリレート単量体は、単独であっても、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0018】(スルホン酸アクリルアミド) SO_3X (X=H、アルカリ金属) 基含有(メタ)アクリルアミド、すなわち、スルホン酸基又はスルホン酸塩基含有(メタ)アクリルアミドとしては、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-ブタンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-ヘキサンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-オクタンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-デカンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-テトラデカンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2, 2, 4-トリメチルペンタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルフェニルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-(4-クロロフェニル)プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-カルボキシメチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-(2-ピリジン)プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-1-メチルプロパンスルホン酸、3-アクリルアミド-3-メチルブタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-n-デカンスルホン酸、4-メタクリルアミドベンゼンスルホン酸等の酸、又はこれらの酸のナトリウム塩、カリウム塩等の金属塩などが挙げられる。これらは、単独で用いても、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0019】(極性樹脂の組成) 本発明において用いられる極性樹脂におけるビニル系単量体とスルホン酸アクリルアミドとの共重合割合は、前者99.9~90重量%、後者0.1~10重量%である。スルホン酸アクリルアミドの割合は、好ましくは0.2~9.0重量%、特に好ましくは0.3~8.0重量%である。この単位が0.1重量%未満では帯電制御能力および顔料分散が

十分でなく、10重量%を超えると重合時の単量体組成物液滴の分散安定性が低下して、均一な粒径のトナーが得られなかったり、帯電が高くなりすぎる等の問題が生じる。なお、ビニル系単量体としては、ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリレートとを、重量基準で100/0~70/30の割合で用いることが好ましい。

【0020】(重量平均分子量) 極性樹脂の、テトラヒドロフランを用いたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によって測定されるポリスチレン換算重量平均分子量Mwは、17,000~25,000、好ましくは18,000~24,000、より好ましくは19,000~23,000である。重量平均分子量が大きすぎると、トナー粒子製造時のハンドリングが悪く、液滴の大きさがバラバラになるため均一なトナー粒子が得られない。逆に重量平均分子量が小さすぎると顔料の分散性が不十分であり、印字濃度が低下するという問題がある。

【0021】(製造方法) 極性樹脂の製造方法は、乳化重合、分散重合、懸濁重合、溶液重合などいずれの方法であってもよいが、目的とする重量平均分子量を得られることから溶液重合が特に好ましい。

【0022】(重合開始剤) 極性樹脂を製造する際に用いられる重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノイック酸)などのアゾ化合物；2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロライドなどのジアミン化合物が用いられる。また、過酸化物系のラジカル重合開始剤としては、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス-2-メチル-N-1, 1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物；メチルエチルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシド-2-エチルヘキサノエート、ジ-tert-ブチルパーオキシイソフタレート等の過酸化物類などを例示することができる。アルカリ金属、ブチリチウム、アルカリ金属とナフタレンとの反応物等のアニオン重合の開始剤による溶液重合は、分子量制御が容易なので好ましい。重合開始剤の使

用量は、目的とする重量平均分子量に併せて任意に選択することができ、具体的には重合開始剤の使用量は、単量体総重量100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。

【0023】(重合媒体)溶液重合等で用いる溶剤、分散剤は、適宜選択することができるが、具体的には炭化水素化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系化合物；n-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ノナン、デカン、デカリン、ドデカンなどの飽和炭化水素系有機化合物；が挙げられ、含酸素系有機化合物としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、第二ブチルアルコール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、メチルイソブチルカルビノール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリンなどのヒドロキシル基を有する化合物；プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、イソブチルエーテル、n-アミルエーテル、イソアミルエーテル、メチルブチルエーテル、メチルイソブチルエーテル、メチルn-アミルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチルn-アミルエーテル、エチルイソアミルエーテルなどの脂肪族飽和系エーテル類；アリルエーテル、エチルアリルエーテルなどの脂肪族不飽和系エーテル類；アニソール、フェネトール、フェニルエーテル、ベンジルエーテルなどの芳香族エーテル類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのエチレングリコール類；ギ酸、酢酸、無水酢酸、酪酸などの有機酸類；ギ酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸第二ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸ブチルシクロヘキシル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸アミル、酪酸ブチル、炭酸ジエチル、シュウ酸ジエチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、リン酸トリエチルなどの有機酸エステル類；メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノンなどのケトン類；1、

4-ジオキサン、イソホロン、フルフラールなどのその他の含酸素有機化合物が挙げられる。

【0024】(重合条件)重合温度および重合時間は、重合法や使用する重合開始剤の種類などにより任意に選択できるが、通常約10~200℃であり、重合時間は0.5~20時間程度である。更に、重合に際しては通常知られている添加剤、例えばアミンなどの重合助剤を併用することもできる。重合後の系から極性樹脂を回収する方法としては、貧溶剤に落とす方法、スチームで溶剤を除去する方法、減圧で除去する方法、加熱溶融で除去する方法、凍結乾燥する方法、高濃度で重合しそのままトナー重合系に添加する方法等が用いられる。

【0025】2. カラートナー

(製造方法)本発明の重合法カラートナーは、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤及び極性樹脂を含有する単量体組成物を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合することによって製造される。より、具体的には、単量体、着色剤、極性樹脂及び必要に応じて、その他の添加剤を混合し、ボールミル等により均一に分散させて混合液(以下、原料液ということがある)を調製し、次いで、この原料液を、分散剤を含有する水系分散媒体中に投入し、通常の攪拌機で攪拌し、液滴の粒径が一定になってから、油性重合開始剤を添加し、次に、高剪断力を有する混合装置を用いて分散させることによって、微小な液滴に造粒した後、通常、20~200℃、好ましくは30~100℃の温度で重合する。単量体組成物分散液の分散状態は、単量体組成物の液滴の体積平均粒径が、通常1~10 μ m、好ましくは、3~8 μ mの状態である。液滴が大きすぎると、トナー粒子が大きくなり、画像の解像度が低下するようになる。

【0026】液滴は、トナーの大きさまで小さくするのが好ましく、その方法は特に限定されないが、高速回転する回転子と、それを取り囲み、かつ小孔または歯槽を有する固定子との間に流通させて造粒する方法が好適である。当該液滴の体積平均粒径/数平均粒径は、1.0~3.0、好ましくは1.0~2.0である。該液滴の粒径分布が広いと転写不良が生じ、更に、かぶり、フイルミングなどの不具合が生じるようになる。該液滴は、好適には、その体積平均粒径 $\pm 1\mu$ mの範囲に30体積%以上、好ましくは50体積%以上存在する粒径分布のものである。

【0027】なお、本発明においては、前記単量体組成物の分散液を得た後、重合反応器に仕込み、重合することが好ましい。具体的には、分散液調製用の容器で単量体組成物を水媒体に添加して単量体組成物の分散液を調製し、該単量体組成物を、好ましくは別の容器(重合反応用容器)に移送し、重合する。従来の懸濁重合法のごとく、分散液を重合反応器で調製し、そのまま重合反応させる方法では、反応器内にスケールが生じ、粗大粒

子が多量に生成しやすくなる。

【0028】(ビニル系単量体) 本発明において用いられる単量体としては、モノビニル系単量体を挙げることができる。具体的にはスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物；等のモノビニル系単量体が挙げられる。これらのモノビニル系単量体は、単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。これらモノビニル系単量体のうち、スチレン系単量体またはアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体が好適に用いられる。

【0029】(架橋性単量体) 架橋性単量体を用いることはホットオフセット改善に有効である。架橋性単量体は、2以上の重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、およびこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物；などの高分子量の架橋剤；等を挙げることができる。これらの架橋性単量体は、それぞれ単独で、あるいは二種以上組み合わせて用いることができる。このような架橋性単量体の使用量は、単量体100重量部に対して、通常0~5.0重量部、好ましくは0.1~3.0重量部、より好ましくは0.3~2.0重量部である。架橋性単量体の量が少な過ぎると十分なゲル量を得られず、逆に多すぎるとゲル含量が高くなり、定着が良好なトナー特性が得られなくなる。また一般に高分子量の架橋剤は、ゲル量の微調整が困難な傾向がある。

【0030】(マクロモノマー) また、本発明では、保存性、オフセット性と低温定着性とのバランスを良くするためにマクロモノマーを重合性単量体として用いることが好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端にビニル

重合性官能基を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000~30,000のオリゴマーまたはポリマーである。数平均分子量が小さいものを用いると、重合体粒子の表面部分が柔らかくなり、保存性が低下するようになる。逆に数平均分子量が大きいものを用いると、マクロモノマーの溶解性が悪くなり、定着性が低下するようになる。マクロモノマーは、前記重合性単量体(特にモノビニル系単量体)を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有するものが好適である。なお、マクロモノマーのT_gは、通常、示差熱計(DSC)等の測定機器で測定される値である。マクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独でまたは二種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマー、特開平3-203746号公報の第4頁~第7頁に開示されているものなどを挙げることができる。これらマクロモノマーのうち、高いガラス転移温度を有するもの、特にスチレン、メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを単独でまたはこれらを組み合わせて重合して得られる重合体が、本発明に好適である。マクロモノマーを使用する場合、その量は、ビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.01~1重量部、好適には0.03~0.8重量部である。マクロモノマーの量が少ないと、保存性、オフセット性が向上しない。マクロモノマーの量が極端に多くなると定着性が低下するようになる。

【0031】(離型剤) 離型剤としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラミリスレート、ペンタエリスリトールテトラステアレートのごとき多官能エステル化合物；低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィン類；天然由来のワックスであるパラフィンワックス類；フィッシュアトロップシュワックスなどの合成ワックス；などを挙げることができる。これらの内、融点が50℃から110℃のものが好ましい。特に合成ワックスであるフィッシュアトロップシュワックスが好適である。離型剤は、単量体100重量部に対して、通常、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の割合で使用される。

【0032】(着色剤) 着色剤としては、黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20~40nmであるものを用いる。20nmより小さいとカーボンブラックの分散が得られず、かぶりの多いトナーになる。一方、40nmより大きいと、多価芳香族炭化水素化合物の量が多くなって、安全上の問題が起こる。

【0033】その他の着色剤として、チタンホワイト、ニグロシンベース、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、オリエントオイルレッド、フタロシアニンブルー、マラカイトグ

リンオクサレート等の染料料類；コバルト、ニッケル、三二酸化鉄、四三酸化鉄、酸化鉄マンガ、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；などを挙げることができる。

【0034】さらに、磁性カラートナー用染料としては、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等が挙げられる。顔料としては、黄鉛、カドミウムイエロ、ミネラルファーストイエロ、ネーブルイエロ、ネフトールイエロS、ハンザイエロG、パーマネントイエロNCG、タートラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウォッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、プリリアントカーミン3B、マンガ紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダスレンブルーBC、クロムグリーン、酸化クロム、ビグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエログリーンG等が挙げられる。

【0035】フルカラートナー用マゼンタ着色顔料としては、C. I. ビグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、163、184、185、202、206、207および209、C. I. ビグメントバイオレット19、C. I. バットレッド1、2、10、13、15、23、29および35等が挙げられる。マゼンタ染料としては、C. I. ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109および121、C. I. ディスパースレッド9、C. I. ソルベントバイオレット8、13、14、21および27、C. I. ディスパースバイオレット1などの油溶染料；C. I. ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39および40、C. I. ベーシックバイオレット1、3、7、10、1

4、15、21、25、26、27および28などの塩基性染料等が挙げられる。

【0036】フルカラートナー用シアン着色顔料としては、C. I. ビグメントブルー2、3、15、16および17、C. I. バットブルー6、C. I. アシッドブルー45およびフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1〜5個置換した銅フタロシアニン顔料等が挙げられる。

【0037】また、フルカラートナー用イエロ着色顔料としては、C. I. ビグメントイエロ1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、83、90、138、155、180および185、C. I. バットイエロ1、3および20等が挙げられる。

【0038】(分子量調整剤)分子量調整剤としては、例えば、 α -ナードデシルメルカプタン、 n -ナードデシルメルカプタン、 n -オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、ビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.01〜10重量部、好ましくは0.1〜5重量部の割合で用いられる。このような分子量調整剤を加えることによって、上述の重量平均分子量のトナーを得るのが容易になる。

【0039】(帯電制御剤)本発明における極性樹脂は帯電制御性能を有するので、一般の帯電制御剤は、特に用いる必要はなく、多量に用いると分散安定剤を分散させた水系媒体中での重合性単量体組成物の造粒液滴が不安定になることがある。

【0040】(滑剤・分散助剤)さらに、その他の添加剤として、例えば着色剤のトナー粒子中への均一分散等を目的として、オレイン酸、ステアリン酸、各種ワックス類、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系の各種滑剤；シラン系またはチタン系カップリング剤等の分散助剤；などを使用してもよい。このような滑剤や分散剤は、着色剤の重量を基準として、通常、1/1000〜1/1程度の割合で使用される。

【0041】(分散安定剤)本発明に用いる分散安定剤は、難水溶性金属化合物のコロイドを含有するものが好適である。難水溶性金属化合物としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタンなどの金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄などの金属水酸化物；等を挙げることができる。これらのうち、難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性が向上するので好適である。

【0042】難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。

【0043】本発明に用いる難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布D50（個数粒径分布の50%累積値）が0.5 μ m以下で、D90（個数粒径分布の90%累積値）が1 μ m以下であることが好ましい。

【0044】分散剤は、ビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部の割合で使用する。この割合が0.1重量部より少ないと、十分な重合安定性を得ることが困難であり、重合凝集物が生成し易くなる。逆に、20重量部を越えると、水溶液粘度が大きくなって、重合安定性が低くなる。

【0045】本発明においては、必要に応じて、水溶性高分子を含有する分散剤を用いることができる。水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等を例示することができる。本発明においては、界面活性剤を使用する必要はないが、帯電特性の環境依存性が大きくならない範囲で懸濁重合を安定に行うために使用することができる。

【0046】（重合開始剤）ラジカル重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2, 2-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2, 2-アゾビス-2-メチル-N-1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルアロピオアミド、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボニトリル）等のアゾ化合物；メチルエチルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-tert-ブチルパーオキシイソフタレート等の過酸化物質類などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。これらのうち、油溶性ラジカル開始剤、特に、10時間半減期の温度が60～80℃、好ましくは65～80℃で、かつ分子量が250以下の有機過酸化物質から選択される油溶性ラジカル開始剤、特にtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートが、印字時の臭気が少ないこと、揮発成分による環境破壊が少ないことから好適である。重合開始剤の使用量は、ビニル系単量体100重量部当たり、通常、0.1～10.0重量部である。また、水媒体基準で通常、0.01～5重量

%である。0.01重量%未満では、重合速度が遅く、5重量%超過では、粒径1 μ m未満の粒子が副生したり、分子量が低くなるので好ましくない。

【0047】（トナー粒径）本発明の重合法カラートナーは、その重合体粒子の体積平均粒子径が、通常、1～10 μ m、好ましくは3～8 μ mである。1 μ mより小さいと製造が困難であって、10 μ mより大きいと、解像度が低下する。また、粒径分布（体積平均粒子径/個数平均粒子径）は、通常、1.7以下、好ましくは1.5以下、更に好ましくは1.4以下である。1.7より大きいと転写性が低下する。

【0048】3. 現像剤

本発明の重合法カラートナーと外添剤とから、常法に従って現像剤が製造される。

（外添剤）本発明の重合法カラートナーに添加される外添剤としては、無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。無機粒子としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、コアがメタクリル酸エステル重合体で、シェルがスチレン重合体で形成されたコアシェル型粒子、コアがスチレン重合体で、シェルがメタクリル酸エステル重合体で形成されたコアシェル型粒子などが挙げられる。これらのうち、無機酸化物粒子、特に二酸化ケイ素粒子が好適である。また、これらの粒子表面を疎水化処理することができ、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好適である。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー粒子100重量部に対して、通常、0.1～6重量部である。

【0049】外添剤は2種以上を組み合わせ用いても良い。外添剤を組み合わせ用いる場合には、平均粒子径の異なる二種の無機酸化物粒子または有機樹脂粒子を組み合わせる方法が好適である。具体的には、平均粒子径5～20nm、好ましくは7～18nmの粒子（好適には無機酸化物粒子）と、平均粒子径20nm超過2 μ m以下、好ましくは30nm～1 μ mの粒子（好適には無機酸化物粒子）とを組み合わせ付着させることが好適である。なお、外添剤用の粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡で該粒子を観察し、無作為に100個選り取り粒子径を測定した値の平均値である。前記2種の外添剤（粒子）の量は、トナー粒子100重量部に対して、平均粒子径5～20nmの粒子が、通常、0.1～3重量部、好ましくは0.2～2重量部、平均粒子径20nm超過2 μ m以下の粒子が、通常、0.1～3重量部、好ましくは0.2～2重量部である。平均粒子径5～20nm粒子と平均粒子径20nm超過2 μ m以下粒子との重量比は、通常、1:5～5:1の範囲、好ましくは

3:10~10:3の範囲である。外添剤の付着は、通常、外添剤とトナー粒子とをヘンシェルミキサーなどの混合機に入れて攪拌して行う。

【0050】

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部および％は、特に断りのない限り重量基準である。なお、本実施例では、以下の方法で評価した。

【0051】1. 着色剤の分散性

単量体、着色剤、極性樹脂及びその他の添加剤を混合し、メディア型分散機により均一に分散させた混合液を光学顕微鏡で目視観察し、以下の基準で評価した。

○：良好に分散している。

△：わずかに分散している。

×：ほとんど分散していない。

【0052】2. トナー特性

重合体粒子の体積平均粒径（ d_v ）及び粒径分布すなわち体積平均粒径と個数平均粒径（ d_p ）との比（ d_v/d_p ）はマルチサイザー（コールター社製）により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径：100 μ m、媒体：イソトンII、濃度10％、測定粒子個数：50000個の条件で行った。

【0053】3. 現像剤特性

（体積固有抵抗）トナーの体積固有抵抗は、誘電体損測定器（商品名：TRS-10型、安藤電気社製）を用い、温度30℃、周波数1kHzの条件下で測定した。

【0054】（画質の環境依存性）市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（4枚機）の定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターを用いて、35℃×80RH％（H/H）環境及び10℃×20RH％（L/L）の各環境下で初期から連続印字を行い、反射濃度計（マクベス製）で印字濃度が1.3以上で、かつ、白色度計（日本電色製）で測定した非画像部のカブリが10％以下の画質を維持できる連続印字枚数を調べ、以下の基準で現像剤による画質の環境依存性を評価した。

○：上記画質を維持できる連続印字枚数が10000枚以上。

△：上記画質を維持できる連続印字枚数が5000以上、10000未満。

×：上記画質を維持できる連続印字枚数が5000未満。

【0055】（解像度）1ドットのラインと1ドットのホワイトラインを印刷し、それらの画質が再現できているか光学顕微鏡で目視観察し、以下の基準で評価した。

○：1ドットのライン及び1ドットのホワイトラインを再現している。

△：1ドットのライン及び1ドットのホワイトラインを再現できなく、2ドットのライン及び2ドットのホワイ

トラインは再現できている。

×：2ドットのライン及び2ドットのホワイトラインは再現できていない。

【0056】（耐久性）前述の改造プリンターで、23℃×50RH％室温環境下で、初期から連続印字を行い、反射濃度計（マクベス製）で測定した印字濃度が1.3以上で、かつ、白色度計（日本電色製）で測定した非画像部のカブリが10％以下の画質を維持できる連続印字枚数を調べ、以下の基準で現像剤による画質の耐久性を評価した。

○：上記画質を維持できる連続印字枚数が10000枚以上。

△：上記画質を維持できる連続印字枚数が5000以上、10000未満。

×：上記画質を維持できる連続印字枚数が5000未満。

【0057】実施例1

（極性樹脂の合成）3リットルフラスコに、トルエン900部、スチレン87部、ブチルアクリレート10部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸3部およびアゾビスジメチルバレロニトリル2部を仕込み、攪拌、90℃で8時間反応後、減圧蒸留により溶剤を除去し、重量平均分子量（ M_w ）21,000の極性樹脂（A）を得た。

【0058】（トナーの製造）スチレン83部及びn-ブチルアクリレート17部からなる単量体と、イエロー顔料（クラリアント社製、商品名toner yellow HG VP2155）5部、前記極性樹脂（A）1部を、通常の攪拌装置で攪拌、混合した後、メディア型分散機により、均一分散した。これに、ペンタエリスリトールテトラミリステート4部を添加、混合、溶解して、重合性単量体組成物を得た。他方、イオン交換水250部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9.5部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）5.8部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。生成した上記コロイドの粒径分布をマイクロトラック粒径分布測定器（日機装社製）で測定したところ、粒径は、D50（個数粒径分布の50％累積値）が0.36 μ mで、D90（個数粒径分布の90％累積値）が0.80 μ mであった。このマイクロトラック粒径分布測定器による測定においては、測定レンジ=0.12~704 μ m、測定時間=30秒、媒体=イオン交換水の条件で行った。上記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、上記重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌し、そこに重合開始剤t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートを6部添加した後、エバラムイルダー（荏原製作所社製〔MDN303V型〕）を用いて15,000rpmの回転数

で30分間高剪断攪拌して、単量体混合物の液滴を造粒した。この造粒した単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した10Lの反応器に入れ、90℃で重合反応を開始させ、8時間重合を継続した後、反応を停止し、pH9.5の重合体粒子の水分散液を得た。上記により得た重合体粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系のpHを約5.5にして酸洗浄(25℃、10分間)を行い、次いで、汙過、脱水し、脱水後、洗浄水を振りかけて水洗浄を行った。その後、乾燥器(45℃)で二昼夜乾燥を行い、体積平均粒径(dv)が6.7μmのトナー粒子を得た。

【0059】(現像剤の製造及び評価)上記により得られた重合体粒子100部に、疎水化処理した平均粒子径14nmのシリカ(デグサ社製;商品名「R202」)0.8部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合し、非磁性一成分現像剤(イエロートナー)を製造した。得られた現像剤を評価したところ、高温高湿下及び低温低湿下のいずれにおいても、色調が良く、画像濃度が高く、カブリのない極めて良好な画像が得られた。評価結果を表1に示す。

【0060】実施例2

実施例1の極性樹脂の合成において、重合開始剤のアゾビスジメチルバレロニトリル2部を2.5部に増やし、重合温度を90℃から95℃に上げて、その他は実施例1と同様にして合成し、Mw17,000の極性樹脂(B)を得た。また、実施例1におけるイエロー顔料を、マゼンタ顔料(クラリアント社製;toner magenta E-02)に代えた他は実施例1と同様にしてマゼンタトナーを得た。実施例1と同様にして現像剤を調製し、評価したところ、高温高湿下および低温低湿下のいずれにおいても、色調が良く、画像濃度が高く、カブリのない極めて良好な画像が得られた。評価結果を表1に示す。

【0061】実施例3

実施例1の極性樹脂の合成において、重合開始剤のアゾビスジメチルバレロニトリル2部を1部に減らし、重合温度を90℃から85℃に下げて、その他は実施例1と同様にして合成し、Mw25000の極性樹脂(C)を得た。また、実施例1におけるイエロー顔料を、シアン顔料(住化カラー社製;GN-X)に代えた他は実施例1と同様にしてシアントナーを得た。実施例1と同様にして現像剤を調製し、評価したところ、高温高湿下およ

び低温低湿下のいずれにおいても、色調が良く、画像濃度が高く、カブリのない極めて良好な画像が得られた。評価結果を表1に示す。

【0062】実施例4

実施例1の極性樹脂の合成において、スチレンを89部に、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を1部に代えた他は実施例1と同様にして極性樹脂(D)を得た。また、実施例1におけるイエロー顔料をカーボンブラック(三菱化学社製;商品名#25B、一次粒径40nm)に代えた他は実施例1と同様にしてブラックトナーを得た。実施例1と同様にして現像剤を調製し、評価したところ、高温高湿下および低温低湿下のいずれにおいても、色調が良く、画像濃度が高く、カブリのない極めて良好な画像が得られた。評価結果を表1に示す。

【0063】比較例1

実施例1の極性樹脂の合成において、重合開始剤のアゾビスジメチルバレロニトリル2部を3部に増やし、重合温度を90℃から95℃に上げて、その他は実施例1と同様にして合成し、Mw15,000の極性樹脂(E)を得た。その他は実施例1と同様にして現像剤を調製し、評価したところ、カブリが多く、耐久性評価では不十分な画像が得られた。評価結果を表1に示す。

【0064】比較例2

実施例1の極性樹脂を使用せずに、アルキルサリチル酸亜鉛錯体(オリエント社製;E-84)を使用した他は実施例1と同様にして現像剤を調製し、評価したところ、重合安定性が悪く、顔料分散性も不十分であった。評価結果を表1に示す。

【0065】比較例3

実施例1の極性樹脂の合成において、重合開始剤のアゾビスジメチルバレロニトリル2部を0.5部に減らし、重合温度を90℃から80℃に下げて、その他は実施例1と同様にして合成し、Mw27000の極性樹脂(F)を得た。また、実施例1におけるイエロー顔料を、シアン顔料(住化カラー社製;GN-X)に代えた他は実施例1と同様にして現像剤を調製し、評価したところ、顔料分散が十分でなく、印字濃度が低かった。評価結果を表1に示す。

【0066】

【表1】

(表1)

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
極性樹脂	A	B	C	D	E		F
官能基量(%)	3.0	3.0	3.0	1.0	3.0	—	3.0
重量平均分子量 ($\times 10^4$)	2.1	1.7	2.5	2.1	1.5	—	2.7
添加量(部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	1.0
着色剤の分散性	○	○	○	○	△	×	△
トナー特性							
粒径(μm)	6.7	6.6	6.4	6.9	7.6	10.2	9.3
粒径分布 (d_v/d_p)	1.25	1.23	1.27	1.25	1.35	1.53	1.48
現像剤特性							
体積固有抵抗 ($\log \rho \cdot \text{cm}$)	11.8	11.4	11.3	11.4	11.0	10.8	11.1
環境依存性 (H/H)	○	○	○	○	×	×	△
(L/L)	○	○	○	○	△	△	△
解像度	○	○	○	○	△	×	×
耐久性	○	○	○	○	△	△	△

【0067】以上の結果から、特定の重量平均分子量のスルホン酸アクリルアミドを用いることによって、着色剤の分散性が優れ、画像品質の耐久性、解像性の優れた現像剤を与える重合法カートナーが得られることが判る。

【0068】

【発明の効果】本発明の重合法カートナーは、帯電安定性が優れ、耐久性がよく、環境依存性が少なく、かつ、着色剤の分散性がよく、解像度に優れ、カラー印字、カラー複写しても色むらがない現像剤を与えるので、印刷機や複写機に好適に使用できる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)